

(5)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11035860
PUBLICATION DATE : 09-02-99

APPLICATION DATE : 17-07-97
APPLICATION NUMBER : 09192396

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : ARAKI SHINGO;

INT.CL. : C09D 11/00 B41J 2/01

TITLE : AQUEOUS RECORDING LIQUID

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject recording liquid good in print concentration, light resistance and water resistance, not causing the clogging of fine extrusion nozzles and useful for an ink jet recording method, etc., by using specific casein as a water-soluble binder.

SOLUTION: This aqueous recording liquid contains (A) an aqueous medium, (B) a pigment and (C) a water-soluble binder as main components. Therein, the component C comprises casein having a mol.wt. preliminarily controlled with an enzyme, preferably 1,000-80,000, and is used in an amount of 1-200 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component B. The component B is dispersed in an aqueous solution containing the casein. A dryness-preventing agent such as urea and/or a pigment dispersant (an anionic or nonionic polyfunctional polymer alkylolamine salt) are preferably further contained as auxiliary components.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35860

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

F I

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-192396

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 佐藤 盛緒

大阪府豊中市中桜塚2-11-21-1 B

(72) 発明者 荒木 慎悟

兵庫県神戸市中央区港島中町6-14-E
707

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性記録液

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録、ボールペン等に用いる顔料分散系水性インクにおいては、インク出口の目詰まり、即ち長期経過中の顔料粒子の凝集、インク出口での結着剤の固化、不再溶化、又は印字の耐擦過性不良等の不都合を、全てバランス良く改善するのが困難であった。

【解決手段】 水、顔料、水溶性結着剤等より成る水性記録液において、結着剤として、酵素分解によって分子量調節された、好ましくは1千～8万の分子量を持つカゼインを用いて、顔料分散安定性、印字の耐水性、耐擦過性、インク出口での再溶解性の優れた記録液を得る。補助成分として顔料分散剤及び、又は乾燥防止剤を添加しても良い。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体、顔料、および水溶性結着剤を主成分とする水性記録液において、水溶性結着剤が予め酵素を用いて分子量調整されたカゼインであり、該カゼインが溶解された水系溶液に顔料が分散された水性記録液。

【請求項2】 分子量調整されたカゼインの含有量が顔料100重量部当り1～200重量部の範囲である請求項1記載の水性記録液。

【請求項3】 分子量調整されたカゼインが、1千～8万の分子量を有するカゼインである請求項1又は2記載の水性記録液。

【請求項4】 補助成分として、乾燥防止剤及び、又は顔料分散剤を更に含有する請求項1、2又は3記載の水性記録液。

【請求項5】 乾燥防止剤が、尿素である請求項4記載の水性記録液。

【請求項6】 顔料分散剤が、アニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩である請求項4記載の水性記録液。

【請求項7】 水性記録液が、インクジェット記録用のインクである請求項1～6のいずれか1つに記載の水性記録液。

【請求項8】 水性記録液が、手書き筆記具用のインクである請求項1～6のいずれか1つに記載の水性記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録、手書き筆記具用水性記録液組成物に関する。更に詳しくは結着剤として予め酵素を用いて分子量調整したカゼインを使用した水性記録液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のインクジェット記録用インクは水、有機溶剤、あるいはワックス等に着色剤として染料を溶解させたものが主なものであったが、その記録物は染料の特性上、耐光性、耐水性に乏しいものであった。それを解決するために、着色剤としてカーボンブラック、アニリンブラック等の顔料を用いたインクが考案され、そのインクに水溶性高分子を含む例が特開平5-263029号公報、特公平4-57033公報、特公平8-19361公報、等に記載されている。水性分散系顔料インクは、染料系と比較してその特性上、印字濃度、耐光性、耐水性が向上するものの、前記の従来技術で得られたインクは、これらのインクジェット記録に必要な特性すなわち、微細な吐出ノズルを目詰まりさせないこと、印字物の耐擦過性がよいこと、長期間、高温下保存中で顔料粒子の凝集、沈降がないこと及び固形分の析出がないこと等インク物性を全て満足するには至っていない。

【0003】一方、ボールペンなどの染料インクを用いた文具においても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水性の問題を解決するために種々の文具用水性顔料インクの提案がなされている。水性顔料インク実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの磨耗防止が検討されている。

【0004】例えば特開昭61-246271号公報には、水溶性高分子として親水性付加重合性単量体とスチレン及び、又はスチレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩もしくは金属塩を使用することにより、分散安定性及び耐乾燥性を改良した筆記具用インク組成物が開示され、特開昭62-72774号公報には、ポリシロキサンを使用することにより、吐出性ダウン現象が起こらず、インク切れ現象が起こらないボールペン用水性顔料インクが開示されている。しかし、これらの特性を満足するには至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので印字濃度、耐光性、耐水性が良好であること、微細な吐出ノズルの目詰まりがないこと、印字物の耐擦過性、長期間、高温下保存中に色材粒子の凝集、沈降、インク物性及び固形分の析出がないこと等インクジェット記録及び手書き筆記に必要な各特性全てを満足する水性記録用インクを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち本発明は、

【0007】請求項1記載の発明としては、水性媒体、顔料、および水溶性結着剤を主成分とする水性記録液において、水溶性結着剤が予め酵素を用いて分子量調整されたカゼインであり、該カゼインが溶解された水系溶液に顔料が分散された水性記録液であり、

【0008】請求項2記載の発明としては、分子量調整されたカゼインの含有量が顔料100重量部当り1～200重量部の範囲である請求項1記載の水性記録液であり、

【0009】請求項3記載の発明としては、分子量調整されたカゼインが、1千～8万の分子量を有するカゼインである請求項1又は2記載の水性記録液であり、

【0010】請求項4記載の発明としては、補助成分として、乾燥防止剤及び、又は顔料分散剤を更に含有する請求項1、2又は3記載の水性記録液であり、

【0011】請求項5記載の発明としては、乾燥防止剤が、尿素である請求項4記載の水性記録液であり、

【0012】請求項6記載の発明としては、顔料分散剤が、アニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩である請求項4記載の水性記録液であり、

BEST AVAILABLE COPY

【0013】請求項7記載の発明としては、水性記録液が、インクジェット記録用のインクである請求項1～6のいずれか1つに記載の水性記録液であり、

【0014】請求項8記載の発明としては、水性記録液が、手書き筆記具用のインクである請求項1～6のいずれか1つに記載の水性記録液である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の典型的なものと及び最良の状態は、後記の実施例に具体的に例示されるが、本発明を実施する上で選択可能な各種構成要件について以下に詳細に説明する。

【0016】本発明に用いることができる着色剤としての顔料は特に限定されるものではなく、主溶媒である水との親和性がよいものであれば使用でき、例えば白黒用としては、ファースブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、または銅、鉄、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック等の有機顔料が挙げられる。更にカラー用としては、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、キナクリドンキノ系、アントラピリミジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、キノフタロン系、インジゴ系、チオインジゴ系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ベンツイミダゾロン系、アゾ系顔料、レーキ顔料、その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料が使用できる。

【0017】その添加量は、1～30重量%が好ましく、さらには3～12重量%が好ましい。粒径は25 μ m以下からなる顔料を用いるが、さらには1 μ m以下の粒径からなる顔料を用いるのが好ましい。

【0018】上記の顔料は、本願が目的とする印字濃度、耐光性、耐水性等の向上に寄与するものである。本発明に用いられる水溶性結着剤としては、予め酵素を用いて分子量調整されたカゼインを使用する。分子量調整には、ペプシン、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素が用いられる。酵素を用いて分子量調整することは、低分子量化効果に優れていること、水溶液中に水溶性塩が不純物として含まれないこと等の利点から有用な手段である。

【0019】分子量調整方法としては従来他にもモノエタノールアミン等の有機アミン、アンモニア、苛性ソーダ等によるアルカリ処理、又はグリコール酸による酸処理なども知られている。酵素による処理を施す前及び又は後にこれらの処理を用いることも可能である。

【0020】本発明に用いられる該カゼインは、特に用いられる酵素に限定されるものではなく、分子量が1千～8万であれば使用できる。カゼインの分子量を好ましい範囲に調整することによりインクの再分散性が向上し目詰まり防止に対し効果がある。ここで言う再分散とは、水が蒸発して乾燥した場合、そのあとからインキが

供給された際に乾固物がその水分で再溶解し、顔料が元のように分散することを意味する。

【0021】またインクの低粘度化が図られ、最適なインク吐出が可能となる。更にカゼインが顔料を取り囲む形で保護層を形成することにより保存安定性を向上させる。分子量範囲の上限を越えるカゼインを用いたインクは、粘度が高くなってしまい最適なインク吐出ができない、また再溶解性が劣り目詰まりを発生するという不具合が生じてしまう。また範囲の下限を下まわるカゼインを用いた場合、顔料粒子の定着性が低下し目的とする性能向上が得られない。またアクリル樹脂等の水溶性樹脂を結着剤として用いた場合も、被記録物上での耐水性、耐擦過性とノズル近傍での再溶解性を両立するのが困難である。

【0022】本発明のインクは該カゼインを顔料100重量部当り1～200重量部、好ましくは5～100重量部の範囲で添加することにより、顔料の被記録物への結着剤として作用し、印画物の耐水性、耐擦過性を向上させる。範囲の上限を越えるとインク粘度が上昇し、適切なインク吐出ができなくなるという不都合が生じてしまう。また下限を下まわる時は、印字物の耐水性、耐擦過性が著しく低下してしまう。

【0023】従来からインク溶媒としては、低粘度であること、安全性に優れていること、取扱いが容易であること、コストが安いこと、臭気がないこと等の理由より主に水が用いられている。

【0024】本発明のインクはこの主溶媒に対して、乾燥性、定着性の向上、インクジェットヘッド、インク供給流路の濡れ性向上を目的として、エタノール、プロパノール、ブタノール、等の高揮発性の一価のアルコールさらにはヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等の比較的揮発性のアルコール類等の水溶性に優れる有機溶媒も添加し、インク媒体として用いることができる。

【0025】また本発明のインクは、ノズルの耐目詰まり性向上を目的としてグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類、さらにはトリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類、あるいはそのモノエーテル化物、ジエーテル化物、エステル化物、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等、その他Nメチル2ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の含窒素有機溶剤等の水溶性有機溶剤を印字のにじみが生じない範囲で添加できる。

【0026】上記の有機溶剤は、本発明が目的とする吐出ノズルの目詰まり防止、印字物の耐水性、耐擦性、長

期保存安定性に寄与する。また本発明の水溶性記録液に乾燥防止剤として保湿効果のある添加剤例えば尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加することは、記録液の主溶媒である水の蒸発を防ぎ、本発明の目的である耐ノズル詰まりの防止に寄与するものである。更にインクに尿素有添加すると、カゼインが変性され、溶媒である水との親和性が高められ更に再分散性が向上されるので効果的である。

【0027】本発明に用いられる顔料分散剤としては、高分子分散剤や界面活性剤が使用でき、高分子分散剤としては、ゼラチン、アルブミン等の蛋白質、アラビアゴム、トラガントゴム等の天然ゴム類、サポニン等のグルコシド類、メチルセルロース、カルボキシルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合物の塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合物の塩、スチレン-マレイン酸共重合物の塩、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、燐酸塩等の陰イオン性高分子やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の非イオン性高分子、アニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩高分子、その他高分子共重合体等の高分子分散剤、界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イ

オン性界面活性剤があり、これらの1種または2種以上を適宜選択して使用できる。

【0028】その使用量は分散剤により異なるが一般的にインキ全量に対して0.1~20重量%が望ましい。特にアニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩の高分子分散剤を添加することにより、顔料と溶媒の濡れ性が促進され、本発明が目的とする長期保存安定性を更に向上させ得る。

【0029】その他必要に応じて、有機アミン、アンモニア、燐酸二水素カリウム、燐酸二水素ナトリウム等のpH調整剤、防かび、防錆の目的で安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸、ベンゾトリアゾール、等を含むことができる。また記録液の物性値改良のため、非イオン界面活性剤、イオン性界面活性剤、両面活性剤等を含むことができる。

【0030】

【実施例】次に実施例及び比較例により本発明の具体化を図るが、本発明はこれらに限定されない。使用した原料は特に断りのない限り大日本インキ化学工業株式会社製であり、以下に記述する部は全て重量基準である。

【0031】また顔料分散液の分散法及び評価法は、分散配合液に0.3mmφジルコンビーズを200部加え東洋精器(株)製のペイントコンディショナーで30分以上攪拌混合し粒径が約1μm以下になったことを顕微鏡観察により確認し、その後分散液を5μmのフィルターで加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去した後、トキメック(株)のE型粘度計で25℃における分散液の粘度を測定した。

【0032】

実施例1

成分	組成比
CB(RCF45L)	7
結着剤(バインダーUK 固形分20%)	7
分散剤(Disperbyk-181)	1
n-ブタノール	2
尿素	2
水	83

【0033】ここで用いたRCF45Lは三菱化学(株)製カーボンブラック、またカゼインとして用いるバインダーUKは豊島化学(株)製で、酵素分解法により分子量を1千~8万に調整したカゼインである(以下同様)。

実施例2

顔料(Fastogen Super Magenta R)	4
結着剤(バインダーUK)	6
分散剤(Disperbyk-181)	1
n-ブタノール	1
チオ尿素	2
水	88

【0034】分散剤として用いているDisperbyk-181は、ビッケミージャパン(株)製アニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩である(以下同様)。

【0035】

ここで用いた顔料はキナクリトニド有機顔料である。以下実施例1と同様。

【0036】

実施例3

顔料 (Fastogen Blue NK-G)	4
結着剤 (バインダーUK)	9.8
分散剤 (Disperbyk-184)	0.8
n-ブタノール	2
エチレングリコール	1.6
尿素	0.6
エマルゲン A-90	1.4
水	79.8

ここで用いた顔料はシアニブルー有機顔料、分散剤はビツケミー・ジャパン (株) 製高分子共重合体、エマルゲン A-90 は花王 (株) 製湿潤分散剤である。以下実

施例1と同様。

【0037】

実施例4

Symuler Fast Yellow 4192	4
結着剤 (バインダーUK)	6
分散剤 (SMA1440H)	1
エタノール	1
エチレン尿素	2
エマルゲン A-90	0.2
水	85.8

ここで用いた顔料はイミダゾロンイエロー有機顔料、分散剤はエルフ・アトケム・ジャパン (株) 製スチレン-

マレイン酸共重合体である。以下実施例1と同様。

【0038】

比較例1

CB (RCF45L)	7
結着剤 (カゼインペースト 固形分20%)	8.7
分散剤 (Disperbyk-181)	1
n-ブタノール	2
尿素	2
水	79.3

ここで用いたカゼインペーストは分子量調整を行って、分子重量8万以上である。以下実施例1と同様。

【0039】

比較例2

CB (RCF45L)	7
結着剤 (バーノック Z5-312 固形分32%)	4
分散剤 (Disperbyk-181)	1
n-ブタノール	2
尿素	2
水	84

ここで用いた結着剤はウレタンマイクロゲルである。以下は実施例1と同様。

【0040】

比較例3

顔料 (Fastogen Super Magenta R)	4
結着剤 (AO-NO. 2 固形分53%)	2.3
分散剤 (Disperbyk-181)	1
n-ブタノール	1
チオ尿素	2
水	89.7

ここで用いた結着剤は水溶性アクリル樹脂である。以下

実施例2と同様。

【0041】

比較例4

Fastogen Blue NK-G	4
結着剤 (PVA MP-203)	2
分散剤 (Disperbyk-184)	1
n-ブタノール	2
エチレングリコール	1.6
尿素	0.6
エマルゲン A-90	1.4
水	87.4

ここで用いた結着剤は(株)クラレ製ポリビニルアルコールである。以下実施例3と同様。

【0042】こうして得られた実施例1から4、比較例1から4の記録液をインクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製「インクジェットプリンターMJ-510C」のカートリッジに入れ、記録を行った。

【0043】印字評価は印字サンプルのマイクロスコブ観察による印字品質評価、ベタ印字後2時間放置した後指で強く擦る耐擦過性評価、水に10分間浸し退色度

合いを評価する耐水性評価、40℃2日間放置後の印字におけるドット抜けの様子を調査する吐出安定性評価を行った。

【0044】またガラス製サンプル瓶密閉中における環境温度50℃にて14日間で放置後、室温で放置させたインク中の顔料粒子の凝集度合いを調査する保存安定性評価を行った。以下の結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

インク名	粘度 mPas	印字品質	目詰まり	耐水性	耐擦過性	保存性
実施例1	2.7	○	○	○	○	○
実施例2	1.9	○	○	○	○	○
実施例3	2.0	○	○	○	○	○
実施例4	1.7	○	○	○	○	○
比較例1	15.3	×	×	—	—	×
比較例2	2.1	×	×	○	○	△
比較例3	1.9	×	×	○	○	×
比較例4	2.8	×	△	×	△	△

なお表1の粘度の単位はmPasである。

【0046】また表中の記号は、各評価結果を基に、○：優れる、問題なし、△：若干問題有り、×：劣る、明らかに問題有り、の三段階の主観評価の結果を示す。本発明の水性記録液は、何れも今回実施した全ての評価でにじみのない高印字品質であり、耐水性、耐擦過性も十分であり、かつ微細な吐出ノズルの目詰まりもなく、吐出安定性が良好であった。さらに記録液を長期間、高温下保存しても顔料粒子の凝集、あるいは沈降がなく、また固形分の析出がなかった。よってインクジェット記録に必要な各特性全てを満足することができた。一方比較例2～4の記録液では、印字品質、吐出安定性、耐水性、耐擦過性、長期保存安定性の両立ができなかった。また、比較例1の記録液では目詰まり、粘度が高すぎる、凝集物が発生しやすい等の問題が発生し評価不可能なレベルであった。

【0047】以上の結果は今回の組成が、結着剤であるカゼインによる顔料の定着効果、カゼイン分子量の調整によるインクの低粘度化、再分散性の向上と、さらには尿素添加によるインクの乾燥防止によるノズル内目詰まり防止効果、カゼインの保護コロイド効果とノニオン性

及びアニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩の分散効果等による分散安定化のバランスがとれ、最適化されたことによる。

【0048】さらに詳しくは、従来の水溶性高分子等を用いて耐水性の向上を図った場合、通常の分散系インクではノズル近傍で、析出、固着した顔料が原因で記録液の目詰まりを発生しやすく、その使用が困難であった。しかし本発明の記録液ではヘッド内、ヘッド前面での記録液の固着までの時間が長いこと、インクの再分散性が良好で、析出、固着したインクがすばやく再分散し復帰することにより、目詰まりの発生もなく高印字品質と定着性が両立できる。

【0049】また、印字後の定着性に関しては、本発明の記録液が有する適度な浸透性により、記録液が紙中にある程度浸透することによる投錯効果、およびカゼインの分子組成に起因する紙とのインターアクションにより、本発明の記録液のように再分散性を付与してあっても汚れ、濃度低下、にじみ等の無い十分なレベルが得られる。即ち結着剤として予め酵素を用いて分子量調整したカゼインを用い無ければ、十分な定着性と安定な吐出

性は確保できない。

【0050】以上、本発明の実施例を詳細に説明したが、本発明の記録液はこれらの構成、材料、製造方法に限定されるものではない。本発明の記録液によれば、高印字品質、高濃度、耐目詰まり性、印字物の耐水性、耐擦過性に優れることから、ページプリンター、カラープリンター、又はラインヘッドを用いた高速ページプリンターにも使用することができる。さらには、同様の特性と物性を必要とする手書き筆記用記録液としても使用することができる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水性記録液によれば、水性媒体、顔料、および水溶性結着剤を主成分とする水性記録液において、水溶性結着剤が予め醇

素を用いて分子量調整されたカゼインであり、該カゼインの含有量が顔料100重量部当り1〜200重量部である水性記録液であり、該カゼインの分子量が1千〜8万に調整されていることを特徴とし、さらに望ましくは補助成分として尿素及び、又はアニオン性及びノニオン性を有する多官能ポリマーのアルキロールアミン塩を用いた水性記録液であることを特徴とすることにより、印字濃度、耐光性、耐水性等が良好で、微細な吐出ノズルの目詰まりがなく、印字物の耐擦過性が良く、長期間、高温下保存しても顔料粒子の凝集、沈降がなく、固形分の析出がないこと等、インクジェット記録及び手書き筆記に必要な各特性全てを満足する水性記録液が得られる。

BEST AVAILABLE COPY